

Die Verantwortung für den Inhalt dieser  
Veröffentlichung liegt beim Autor

Chemiewerk Bad Köstritz GmbH  
Heinrichshall 2  
07586 Bad Köstritz / Germany

## **Entwicklung von Silica- und Alumosilicasolen mit zielgerichteter Partikelgröße**

### **Abschlussbericht**

Förderkennzeichen:	03X0067D
Bewilligungszeitraum:	01.06.2009 – 31.05.2012
Berichtszeitraum:	01.06.2009 – 31.05.2012
Projektleiter:	Dr. Thomas Pautzsch
Hauptsächlich beteiligte wissenschaftliche Bearbeiter:	Dr. Thomas Pautzsch Thomas Behnisch

# 1 Kurze Darstellung

## 1.1 Aufgabenstellung

Die Aufgabe der CWK GmbH im abgelaufenen Projekt bestand in der Entwicklung und Bereitstellung von geeigneten Silica- und Alumo-Silica-Quellen. Diese dienen als Rohstoff für die Formulierung von neuartigen Bindemittelsystemen auf Basis kalt härtender Keramik.

Dazu wurde die Entwicklung in folgenden Arbeitspaketen durchgeführt:

AP 1: Untersuchungen zur Herstellung geeigneter Kieselsole für Sprühversuche

AP 2: Entwicklung eines Verfahrens zur Darstellung von Kieselsole mit durchschnittlichen Partikelgrößen über 100 Nanometern

AP 3: Untersuchungen zur Aluminatmodifizierung - Stöchiometrie, Einfluss der Partikelgröße sowie Aufbau aluminiumhaltiger „Inner Core Shells“

AP 4: Untersuchungen zur kolloidalen Stabilität und Struktur- und Eigenschaftsaufklärung der erhaltenen Partikel

AP 5: Upscaling für Demonstratoren

Die Arbeiten des CWK passen sich in das Arbeitspaket 3 (Synthese neuer und angepasster Mikro- und Nanopartikel) des Projektes ein. Sie dienten als Grundlage für Arbeiten des ISC Würzburg. Die Arbeiten des CWK gliederten sich in die Arbeitspakete 3.1, 3.4 und 3.5 ein. Ferner wurde zur Fließmittelentwicklung (AP 2.3) Zuarbeit geleistet.

Zur Verminderung der Porosität und Ausbildung chemisch stabilerer Phasen in Betonen/ Keramiken (Erniedrigung des Ca-Gehaltes und Erhöhung des Al-Gehaltes) sind angepasste Nano- und Mikropartikel notwendig.

Im Verlauf des Projektes wurde die mögliche, direkte Verwendung von Silicasolen bei der Bindemittelherstellung untersucht (Uni Kassel, FEhS).

## 1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Chemiewerk Bad Köstritz zeichnet sich durch eine 50jährige Erfahrung zur Herstellung von Kieselsäureerzeugnissen aus. In dieser Zeit wurden unterschiedlichste Anwendungsbereiche sowie ein großer Kundenkreis, sowohl national als auch international, erschlossen.

Kieselsole werden im Chemiewerk Bad Köstritz in unterschiedlichsten, auf die jeweilige Anwendung abgestimmten, technischen Qualitäten bis 35 Nanometer Teilchengröße dargestellt. Hierzu werden zwei verschiedene Verfahren verwendet, eines davon wurde im CWK entwickelt und patentiert. Des Weiteren werden mit Hilfe der Sol-Gel-Umwandlung verschiedene mikronisierte Kieselgele (Hydro-; Xerogele) auf dem Markt angeboten. Diese finden auf Grund variabler Produktparameter breite Anwendung in verschiedensten industriellen Bereichen. Bekannteste Handelsnamen sind hierbei Köstrosol<sup>®</sup>, Köstrosorb<sup>®</sup>, Köstropur<sup>®</sup> und Köstrosolid<sup>®</sup>.

Die Durchführung des Vorhabens basierte auf Entwicklungen im Labormaßstab über den Technikumsmaßstab bis hin zu großtechnischen Untersuchungen im Batch-Betrieb. Aufbauend auf den bisherigen Erfahrungen mit bis zu 35 nm durchschnittlicher Partikelgröße und breiten Verteilungen wurden Untersuchungen zur Synthese großteiliger Kieselsole mit über 100 nm durchgeführt.

## 1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Planung und der Ablauf des Projektes gliederte sich entsprechend den Arbeitspaketen:

### AP 1: Geeignete Kieselsole für Sprühversuche

Synthese von geeigneten Solen für Sprühversuche; Einstellung relevanter Parameter wie Partikelgröße und -verteilung, Dichte, pH-Wert (sauer, alkalisch), Ionenkonzentration, versch. Stabilisierungsreagenzien und Additive

### AP 2: Kieselsole um 100 nm Partikelgröße

Verfahrensentwicklung zur Aufstabilisierung mit einem  $d_{50}$ -Wert um 100 Nanometer; Untersuchungen zur Aufkonzentrierung, Reinigung / Filtration, Separation Upscaling auf 20-30 kg Zielprodukt

### AP 3: Untersuchungen zur Aluminatmodifizierung - Stöchiometrie, Einfluss der Partikelgröße sowie Aufbau aluminiumhaltiger „Inner Core Shells“

Untersuchungen zur Oberflächenmodifizierung großer Partikel; Untersuchungen zum schalenartigen Aufbau von Nanopartikeln (Aluminat, Silikat) und Variation des Aluminiumgehaltes

### AP 4: Charakterisierung der Partikelparameter

Umfassende Charakterisierung der erhaltenen Partikel; Analyse der spezifischen Solparameter, kolloidale Stabilität, Metallgehaltsbestimmung, Teilchengrößen/-verteilung; Untersuchung des Verhaltens gegenüber Elektrolyten und Additiven

### AP 5: Upscaling für Demonstratoren

Upscaling der in den vorherigen Arbeitspaketen als zielführend gewonnenen Erkenntnissen in den großtechnischen Maßstab.

## 1.3 Wissenschaftlicher und technischer Stand

Die Aufskalierung von Kieselsoleen im Bereich über 100 Nanometer Partikelgröße hat zur heutigen Zeit zwei essentielle Nachteile. Zum Einen ist ein hoher technischer und ökonomischer Aufwand notwendig und zum Anderen werden hierzu meist toxische und / oder kostenintensive Chemikalien als Rohstoffquelle verwendet. Des Weiteren sind die Ergebnisse dieser Prozesse in Bezug auf Partikelform und Partikelverteilung (nasschemische Prozesse) oft nicht zufriedenstellend und verhindern so eine Verwendung in einer Fülle von Applikationen.

## 1.5 Verwendete Fachliteratur

Iler, R.K., *The Chemistry of Silica*, Wiley, **1979**

Bergna, H., The Colloid Chemistry of Silica, *Advances in Chemistry*, American chemical Society, **1994**

Böschel, D.; Janich, M.; Roggendorf, H. Size distribution of colloidal silica in sodium silicate solutions investigated by dynamic light scattering and viscosity measurements, *Journal of Colloid and Interface Science* 267, Elsevier, **2003**

Tourbin, M.; Frances, C. Experimental characterization and population balance modelling of the dense silica suspension aggregation process, *Chemical Engineering Science* 63, Elsevier, **2008**

Liang, Y.; Hilal, N.; Langston, P.; Starov, V. Interaction forces between colloidal particles in liquid: Theory and experiment, *Advances in Colloid and Interface Science* 134-135, Elsevier, **2007**

Land, G.; Stephan, D. Nanoparticles as accelerators for cement hydration, *Ultra-High Performance Concrete and Nanotechnology in Construction, Proceedings of Hipermat 2012. 3rd International Symposium on UHPC and Nanotechnology for High Performance Construction Materials*, Kassel, March 7-9, **2012**

## 1.6 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen des Projektes wurde nicht mit anderen Stellen als Kooperationspartner zusammengearbeitet.

# 2 Darstellung des Projektverlaufs

## 2.1 Erzielte Ergebnisse

- Bereitstellung angepasster Kieselsole für die Sprühversuche am ISC in Würzburg, mit unterschiedlichen Partikelgrößen und Verteilungen, Deionisierung von Kieselsol, pH-Wert-Einstellung
- Untersuchungen zur Reaktivität und Bereitstellung von Kieselsolen für Reaktivitätsuntersuchungen für die Bindemittelentwicklung (Uni Kassel)

- Synthese von Silicasolen mit Partikelmaxima bis 260 nm im Labormaßstab, die Verteilung haben ein Maximum bei 160 nm, kleine Kieselsoleilchen unter 100 nm liegen vor, diese Sole lassen sich durch Zentrifugation separieren.
- Synthese von Silicasolen mit monodispersen Partikelverteilungen und einem Maximum der Verteilung bei 140 nm
- Aluminiummodifizierung mit 4 verschiedenen Methoden
- Untersuchungen zur Synthese von „Inner Core Shells“ Alumo-Silica-Solen
- Charakterisierung der dargestellten Kieselsole hinsichtlich Partikelgröße und Reaktivität (DLS, TEM, spez. OF, Alkalität und Elementgehalte)
- Synthese von Silicasolen mit Partikelgrößen um 120 nm im Technikumsmaßstab
- Upscaling im Technikumsmaßstab und erste Versuche im technischen Maßstab

## 2.2 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit der Ergebnisse

Der Nutzen der Ergebnisse des Forschungsprojektes liegt einerseits in der Bereitstellung von Materialien bei der Weiterentwicklung der kalt härtenden Keramiken, welches thematisch bei den Projektpartnern des Verbundprojektes angesiedelt ist.

Zusätzlich zur Verwertung bei der kalt härtenden Keramik ergeben sich weitere Anwendungsbereiche, bei den monodisperse Partikelverteilungen der (Alumo)-Silicasole eine wesentliche Rolle spielen und große Partikel im Bereich zwischen 80 und 100 nm essentiell für eine gute Performance in der Anwendung sind.

Anwendungen dafür sind:

Bauindustrie (Farben/ Lacke, Brandschutzglas)

Halbleiterindustrie (CMP-Slurry)

## 2.3 Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Ein Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen ist nicht bekannt.

Es sind uns zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine neuen Erkenntnisse bzw. Produkte bekannt.

## 2.4 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

- Veröffentlichung des Abschlussberichtes UB/TIB Universität Hannover
- Präsentation auf Tagungen
- Erarbeitung neuer Produkte und Bekanntmachung beim Kunden
- Einfluss in Veröffentlichungen, z. T. mit den Projektpartnern
- Veröffentlichungen bei den Projektpartnern

Bad Köstritz im November 2012

Dr. Thomas Pautzsch